

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

PCT 13 MAR 2002

(PCT Article 36 and Rule 70)

VELLONEN

PCT

Applicant's or agent's file reference PCT135/405		FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/FI00/00861	International filing date (day month year) 6.10.2000	Priority date (day month year) 6.10.1999	
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC ₇ G01N 27/27, G01N 27/403, G01N 27/48, G01N 27/49 // G01N 33/34			
Applicant LAITINEN-VELLONEN, SAKARI			

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of 5 sheets, including this cover sheet.
- ☒ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of 3 sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☒ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability: citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☐ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 24-04-2001	Date of completion of this report 04-03-2002
Name and mailing address of the IPEA/SE Patent- och registreringsverket Box 5055 S-102 42 STOCKHOLM Facsimile No. 08-667 72 88	Authorized officer Sture Elnäs /itw Telephone No. 08-782 25 00

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/FI00/00861

I. Basis of the report

1. With regard to the **elements** of the international application:*

- ☐ the international application as originally filed
- ☒ the description:
 pages 1-9 . as originally filed
 pages _____ . filed with the demand
 pages _____ . filed with the letter of _____
- ☒ the claims:
 pages _____ . as originally filed
 pages _____ . as amended (together with any statement) under article 19
 pages _____ . filed with the demand
 pages 13-15 . filed with the letter of 25-02-2002
- ☒ the drawings:
 pages 1-7 . as originally filed
 pages _____ . filed with the demand
 pages _____ . filed with the letter of _____
- ☐ the sequence listing part of the description:
 pages _____ . as originally filed
 pages _____ . filed with the demand
 pages _____ . filed with the letter of _____

2. With regard to the **language**, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item. These elements were available or furnished to this Authority in the following language english which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☒ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rules 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheet/fig _____

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2 (c)).**

* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are annexed to this report since they do not contain amendments (Rules 70.16 and 70.17).

** Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item I and annexed to this report.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/FI00/00861

IV. Lack of unity of invention

1. In response to the invitation to restrict or pay additional fees the applicant has:

- ☐ restricted the claims.
- ☐ paid additional fees.
- ☐ paid additional fees under protest.
- ☐ neither restricted nor paid additional fees.

2. ☐ This Authority found that the requirement of unity of invention is not complied with and chose, according to Rule 68.1, not to invite the applicant to restrict or pay additional fees.

3. This Authority considers that the requirement of unity of invention in accordance with rules 13.1, 13.2 and 13.3 is

- ☐ complied with.
- ☒ not complied with for the following reasons:

The examined claims 1-13 (filed 25-02-2002) consist of two independent inventions. The invention according to claims 1-4 has as special technical feature an odour measurement. The invention as claimed in claim 5-13 is directed to an electrochemical sensor with 4-15 electrode series, each series including at least a working electrode, a reference electrode and a counter electrode. For all electrode series there is a common bias-electrode. However, these features are neither considered to be new nor to be common technical features with the invention according to claims 1-4.

This International Preliminary Examining Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

I. Claims 1-4 directed to perform electrochemical and odour measurements.

II. Claims 5-13 directed to the arrangement of the electrodes. The electrodes are arranged in series, each series including at least a working electrode, a reference electrode and a counter electrode. For all electrode series there is a common bias-electrode.

4. Consequently, the following parts of the international application were the subject of international preliminary examination in establishing this report:

- ☒ all parts.
- ☐ the parts relating to claims Nos. _____

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/FI00/00861

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims	<u>1-13</u>	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	<u>1-4</u>	YES
	Claims	<u>5-13</u>	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	<u>1-13</u>	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations (Rule 70.7)

The most relevant documents cited in the International Search Report are:

1. US 4933292 A
2. US 5916522 A
3. US 5074157 A
4. US 3957592 A
5. WO 9522051 A1

The cited documents represent the general state of the art for claims 1-4. The invention defined in claims 1-4 is not disclosed by any of these documents.

The cited prior art does not give any indication that would lead a person skilled in the art to the claimed method of analysing a papermaking process. Therefore, the invention as claimed in claim 1-4 is not obvious to a person skilled in the art.

Accordingly, the invention defined in claims 1-4 is novel and is considered to involve an inventive step. The invention is industrially applicable.

The new claim 5 (25-02-2002) discloses as new technical feature 4-15 electrode series, each series having its own pre-amplifier. Document US 4933292 is closest to describing the invention, see abstract "... one or several measuring electrodes and reference electrodes, and a current-supplying counterelectrode." In view of the cited document US 4933292 (see column 2, line 62-65) the specifying of the number of electrode series to 4-15 and using pre-amplifiers in the series does not involve any technical effect beyond expected. Accordingly, the invention as claimed in claim 5 lacks an inventive step.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/FI00/00861

Supplemental Box

(To be used when the space in any of the preceding boxes is not sufficient)

Continuation of: V

To use different material for the electrodes as specified in claim 7 (25-02-2002) is known to a person skilled in the art and is also mentioned in cited document US 4933292 (column 3, line 52-55). In view of the cited documents, the remaining claims 8-13, for instance the location of the pre-amplifier, having an electrode cover or features of the size of the radial channels, are matters of fact that are obvious to a person skilled in the art and do not give any unexpected technical effect. Therefore, the invention according to claims 7-13 is not considered to involve an inventive step (IS).

The invention according to new claim 6 (25-02-2002) and originally filed claim 5 (12-12-2000) differs from prior art document US 4933292 in that the electrode series are located in measurement channels branching out radial from the intake channel.

One way to fulfil the requirement of an inventive step is to include the radial shaping of the electrochemical sensor already in the independent claim 5.

In order to satisfy the requirement of unity claims 1 and 5 have to be linked to form a single general inventive concept. One possibility of restriction of the claims to make them fulfil the requirements of unity could be to add the special technical feature of the device according to claim 5 and 6 to the method according to claim 1. That is, to claim 1 should be added the feature of a system of sensors branching out radial from the intake channel.

Thus, the invention as claimed in claim 1-13 (filed 25-02-2002) fulfils the requirement of novelty (N) and is industrially applicable (IA). The invention as claimed in claims 1-4 (filed 25-02-2002) fulfils the requirements of inventive step (IS). The invention as claimed in claims 5-13 (filed 25-02-2002) does not fulfil the requirement of inventive step (IS).

Claims

1. A method for analysing a papermaking process, in which several electrochemical quantities are measured from at least one liquid flow and fingerprints according to various process situations are determined, to which the fingerprints obtained in a normal process situation are compared and the differences in the output variables created by an essential change are determined, characterized in that the electrochemical measurements are carried out independently of each other using at least three electrode series, each comprising at least three electrodes, and, in addition, at least one odour measurement is used from the gases that are emitted from the said liquid flow into the gas space over the free liquid surface.

15

2. A method according to Claim 1, characterized in that the odour measurements are made in at least two temperature ranges.

3. A method according to Claim 1 or 2, characterized in that the measurements are made from at least one liquid flow containing fibres and the measurement channels (23, 25, 30) are arranged to be sufficiently spacious so that liquid containing fibres can pass through them without causing a danger of blockage.

25

4. A method according to one of Claims 1 - 3, characterized in that there are six electrochemical electrode series (26 - 29) and their outlet channels (24) are connected together in pairs and these pairs are connected in turn through a flow meter (35) to a common outlet line (38).

5. An electrochemical, i.e. polarographic/galvanostatic sensor for analysing a liquid, in which sensor there is a measurement cell, through which the liquid is led and in which there are several electrode series (26, 27, 28, 29) each series including at least a working electrode (28) and a counter-electrode (29)

and a pre-amplifier connected to each series, to amplify a weak measurement signal, characterized in that in each measurement circuit there are at least three electrodes and the series are placed in a manner that is, as such, known in measurements 5 channels (25) branching out of the intake channel (23).

6. A sensor according to Claim 5, characterized in that the branching measurement channels (25) are set radially in relation to the intake channel (23) and the electrode (26) is 10 in the centre of the intake channel (23).

7. A sensor according to Claim 6, characterized in that the said electrode series (27, 28, 29) each include their own reference electrode (28), so that in each measurement circuit 15 there are four electrodes, the central electrode being a common bias-electrode (26).

8. A sensor according to Claim 6 or 7, characterized in that the material of at least one electrode (26, 27, 28, 29) belongs 20 to the group: platinum, gold, silver, iron Fe_3 , iron Fe_2 , stainless steel, molybdenum, zinc, titanium, cadmium, copper, glass, electrically-conductive plastic, ceramics.

9. A sensor according to Claim 6, 7, or 8, characterized in 25 that the pre-amplifier connected to each series is located in the space (44) between the electrode series in the immediate vicinity of each electrode series (27 - 29).

10. A sensor according to Claim 9, characterized in that the 30 sensor includes an electrode cover (19) covering the radial channels (25) on at least one side, to which the electrodes are attached to extending into the said channels (25) and on the other side extending to a special electronic circuit card (40), in which the said pre-amplifiers are installed.

11. A sensor according to Claim 10, characterized in that a protectively ground cylinder, which extends over at least one-third of the depth of the electrode cover (19), is fitted around the electrodes (27 - 29) on the circuit card (40) side.

5

12. A sensor according to one of Claims 5 - 11, characterized in that the sensor pipes are arranged in such a way that liquid remains around the sensors during a shutdown.

10 13. A sensor according to one of Claims 6 - 8, characterized in that the radial channels (25) have a diameter of 0,3 - 3 cm, preferably 0,7 - 1,3 cm and each electrode (27 - 29) protrudes into the channel in such a way that the speed of flow increases substantially at it.

15

14. A sensor according to one of Claims 6 - 11, characterized in that the electrode (26) in the centre of the intake channel is a high-speed temperature sensor.

RECORD COPY

1/4

PCT REQUEST

PCT135/405

Original (for SUBMISSION) - printed on 05.10.2000 11:23:42 AM

0 0-1	For receiving Office use only International Application No.	PCT/FI 0 0 / 0 0 8 6 1
0-2	International Filing Date	0 6 OCT 2000 (0 6 -10- 2000)
0-3	Name of receiving Office and "PCT International Application"	The Finnish Patent Office PCT International Application
0-4 0-4-1	Form - PCT/RO/101 PCT Request Prepared using	PCT-EASY Version 2.91 (updated 01.07.2000)
0-5	Petition The undersigned requests that the present international application be processed according to the Patent Cooperation Treaty	
0-6	Receiving Office (specified by the applicant)	National Board of Patents and Registration (Finland) (RO/FI)
0-7	Applicant's or agent's file reference	PCT135/405
I	Title of invention	METHOD FOR ANALYZING A PAPERMAKING PROCESS AND AN ELECTROCHEMICAL SENSOR FOR ANALYZING LIQUID
II II-1 II-2 II-4 II-5	Applicant This person is: Applicant for Name (LAST, First) Address:	applicant and inventor all designated States LAITINEN-VELLONEN, Sakari Jokirannantie 3 A 4 FIN-40420 JYSKÄ Finland
II-6	State of nationality	FI
II-7	State of residence	FI
IV-1 IV-1-1 IV-1-2 IV-1-3 IV-1-4 IV-1-5	Agent or common representative; or address for correspondence The person identified below is hereby/has been appointed to act on behalf of the applicant(s) before the competent International Authorities as: Name Address: Telephone No. Facsimile No. e-mail	agent KESPAT OY P.O.Box 601 FIN-40101 JYVÄSKYLÄ Finland +358 14 338 5500 +358 14 338 5550 mail@kespat.fi

PCT REQUEST

PCT135/405

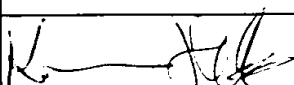
Original (for SUBMISSION) - printed on 05.10.2000 11:23:42 AM

V	Designation of States	
V-1	Regional Patent (other kinds of protection or treatment, if any, are specified between parentheses after the designation(s) concerned)	<p>AP: GH GM KE LS MW MZ SD SL SZ TZ UG ZW and any other State which is a Contracting State of the Harare Protocol and of the PCT</p> <p>EA: AM AZ BY KG KZ MD RU TJ TM and any other State which is a Contracting State of the Eurasian Patent Convention and of the PCT</p> <p>EP: AT BE CH&LI CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE and any other State which is a Contracting State of the European Patent Convention and of the PCT</p> <p>OA: BF BJ CF CG CI CM GA GN GW ML MR NE SN TD TG and any other State which is a member State of OAPI and a Contracting State of the PCT</p>
V-2	National Patent (other kinds of protection or treatment, if any, are specified between parentheses after the designation(s) concerned)	<p>AE AG AL AM AT (patent and utility model) AU AZ BA BB BG BR BY BZ CA CH&LI CN CR CU CZ (patent and utility model) DE (patent and utility model) DK (patent and utility model) DM DZ EE (patent and utility model) ES FI (patent and utility model) GB GD GE GH GM HR HU ID IL IN IS JP KE KG KP KR KZ LC LK LR LS LT LU LV MA MD MG MK MN MW MX MZ NO NZ PL PT RO RU SD SE SG SI SK (patent and utility model) SL TJ TM TR TT TZ UA UG US UZ VN YU ZA ZW</p>
V-5	Precautionary Designation Statement In addition to the designations made under items V-1, V-2 and V-3, the applicant also makes under Rule 4.9(b) all designations which would be permitted under the PCT except any designation(s) of the State(s) indicated under item V-6 below. The applicant declares that those additional designations are subject to confirmation and that any designation which is not confirmed before the expiration of 15 months from the priority date is to be regarded as withdrawn by the applicant at the expiration of that time limit.	
V-6	Exclusion(s) from precautionary designations	NONE
VI-1	Priority claim of earlier national application	
VI-1-1	Filing date	06 October 1999 (06.10.1999)
VI-1-2	Number	19992158
VI-1-3	Country	FI

PCT REQUEST

PCT135/405

Original (for SUBMISSION) - printed on 05.10.2000 11:23:42 AM

VI-2	Priority claim of earlier national application		
VI-2-1	Filing date	20 January 2000 (20.01.2000)	
VI-2-2	Number	20000111	
VI-2-3	Country	FI	
VI-3	Priority document request The receiving Office is requested to prepare and transmit to the International Bureau a certified copy of the earlier application(s) identified above as item(s):	VI-1, VI-2	
VII-1	International Searching Authority Chosen	Swedish Patent Office (ISA/SE)	
VIII	Check list	number of sheets	electronic file(s) attached
VIII-1	Request	4	-
VIII-2	Description	8	-
VIII-3	Claims	3	-
VIII-4	Abstract	1	pct135.txt
VIII-5	Drawings	7	-
VIII-7	TOTAL	23	
	Accompanying items	paper document(s) attached	electronic file(s) attached
VIII-8	Fee calculation sheet	✓	-
VIII-9	Separate signed power of attorney	✓	-
VIII-16	PCT-EASY diskette	-	diskette
VIII-17	Other (specified):	Copy of Official Action, FI 19992158	-
VIII-18	Figure of the drawings which should accompany the abstract	1	
VIII-19	Language of filing of the international application	Finnish	
IX-1	Signature of applicant or agent		
IX-1-1	Name	KESPAT OY	
IX-1-2	Name of signatory	Kimmo Helke	
IX-1-3	Capacity	Agent	

FOR RECEIVING OFFICE USE ONLY

10-1	Date of actual receipt of the purported international application	06 OCT 2000	(06 -10- 2000)
10-2	Drawings:		
10-2-1	Received		
10-2-2	Not received		
10-3	Corrected date of actual receipt due to later but timely received papers or drawings completing the purported international application		
10-4	Date of timely receipt of the required corrections under PCT Article 11(2)		
10-5	International Searching Authority	ISA/SE	

PCT REQUEST

PCT135/405

Original (for SUBMISSION) - printed on 05.10.2000 11:23:42 AM

10-6	Transmittal of search copy delayed until search fee is paid	
------	--	--

FOR INTERNATIONAL BUREAU USE ONLY

11-1	Date of receipt of the record copy by the International Bureau	31 OCTOBER 2000	31 OCT 2000
------	---	-----------------	-------------

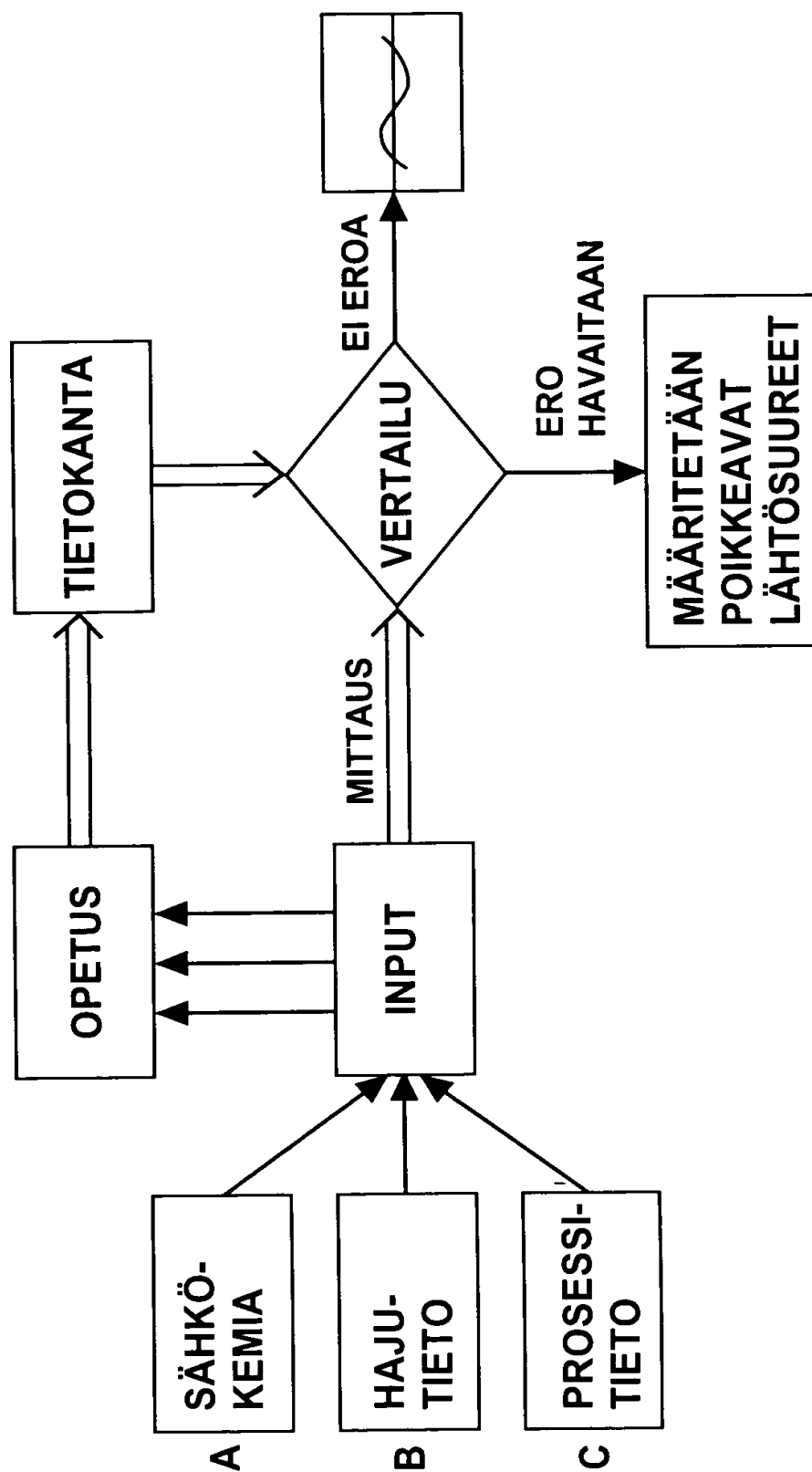


Fig. 1

2/7

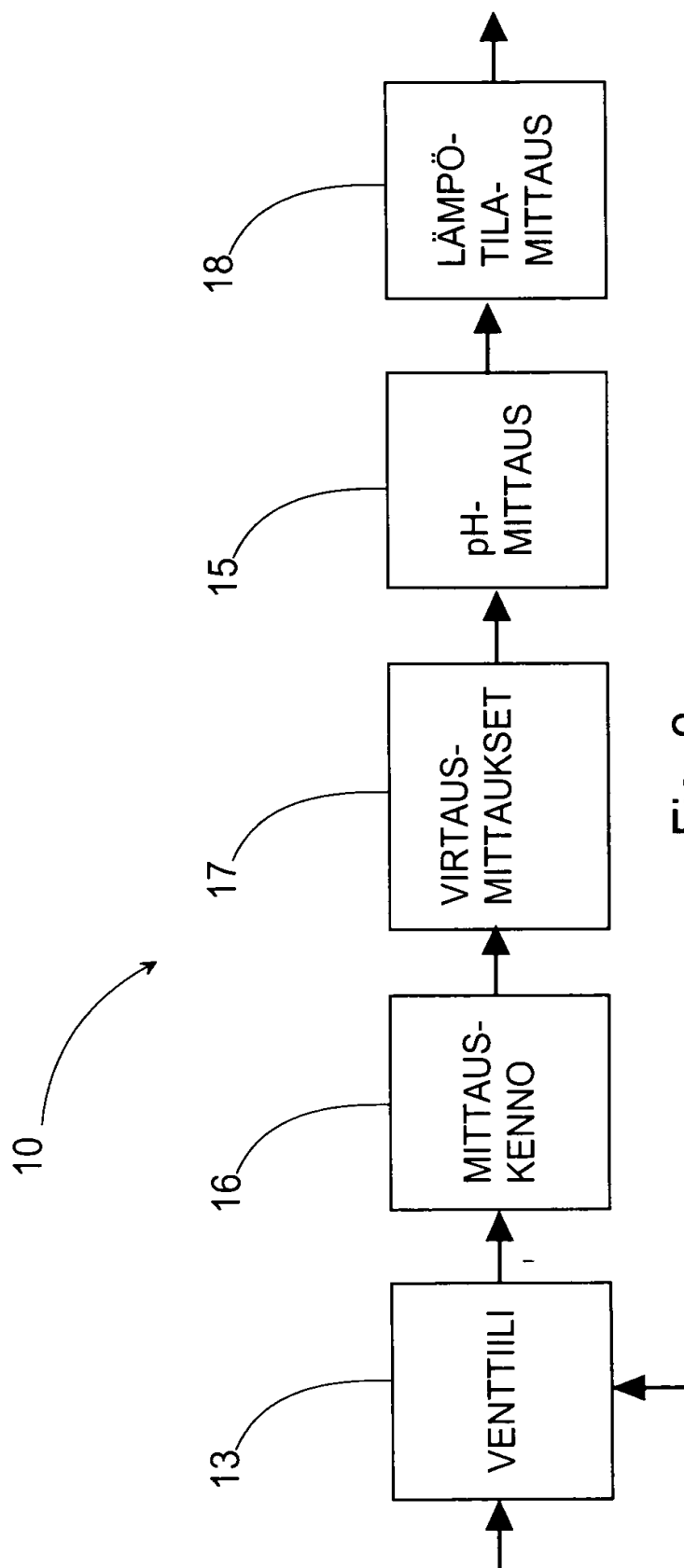


Fig. 2

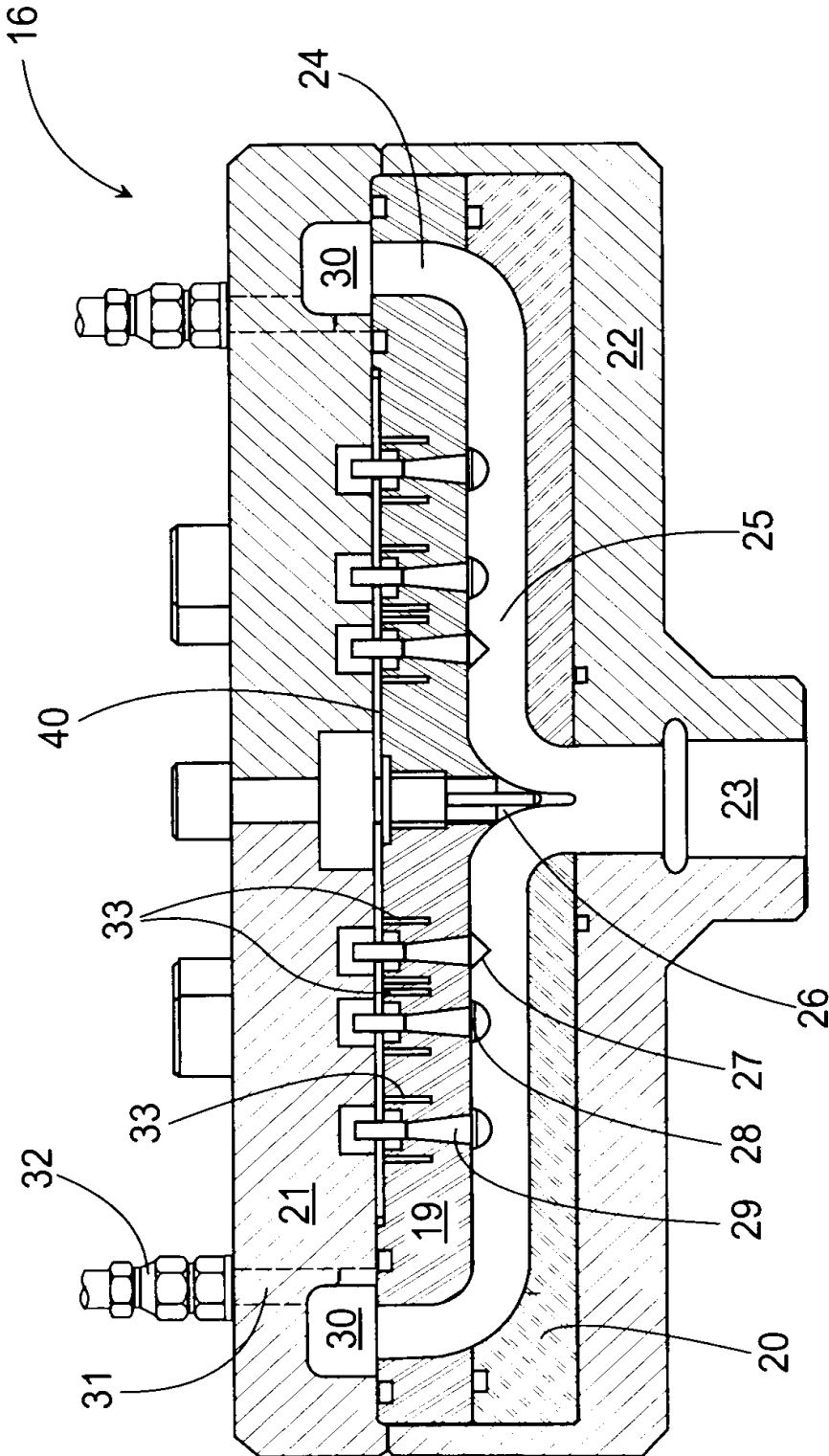


Fig. 3

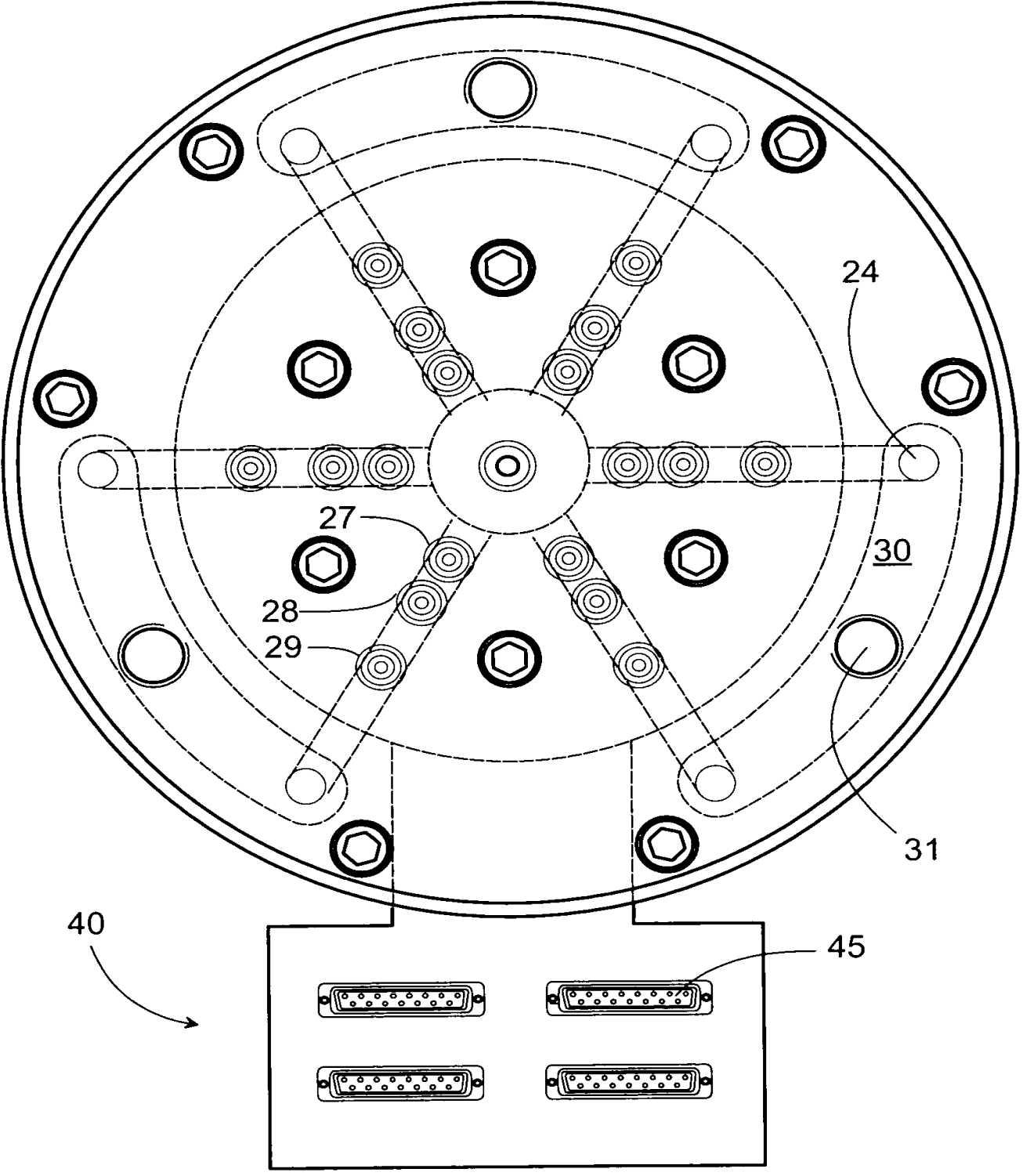


Fig. 4

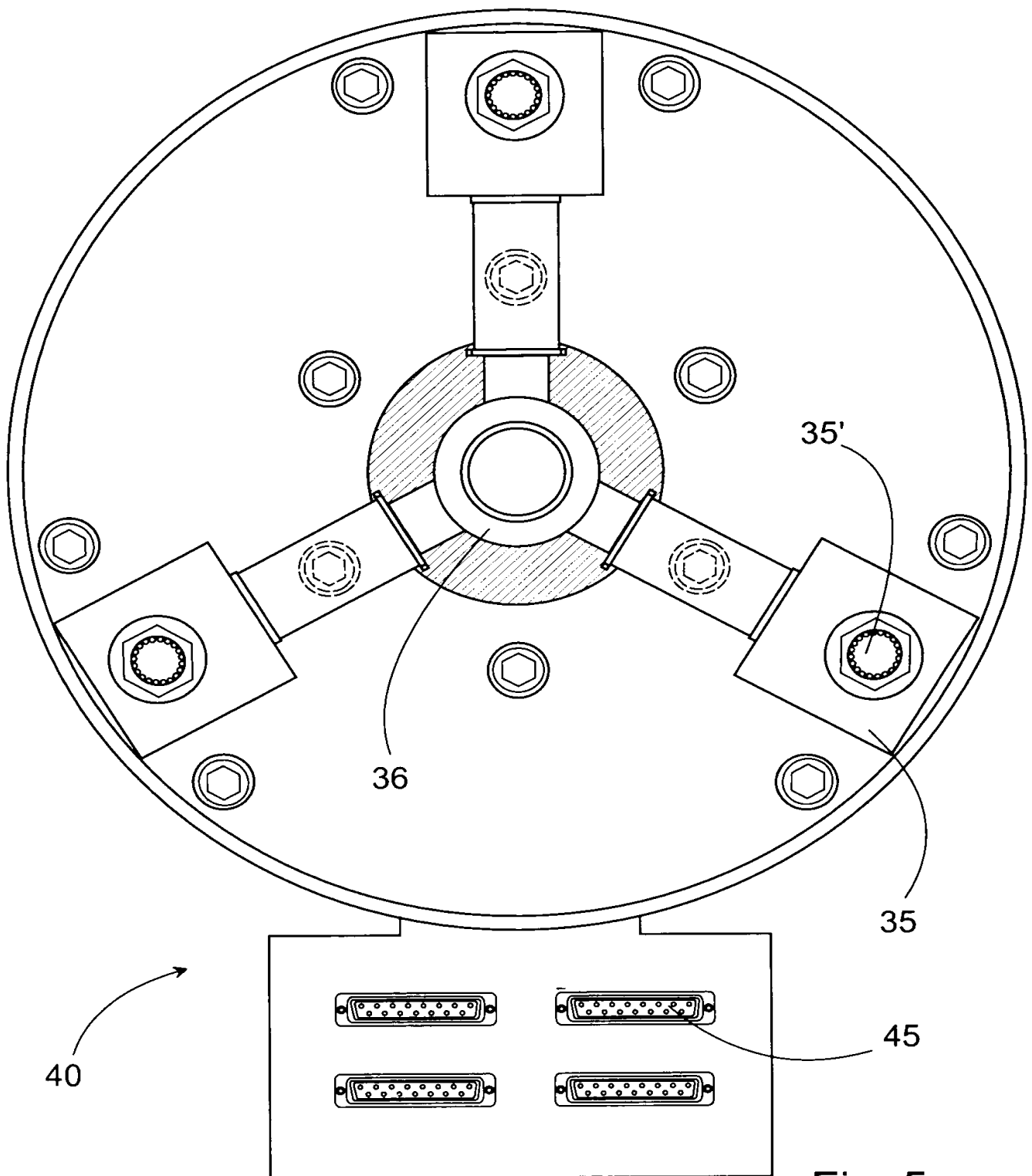


Fig. 5

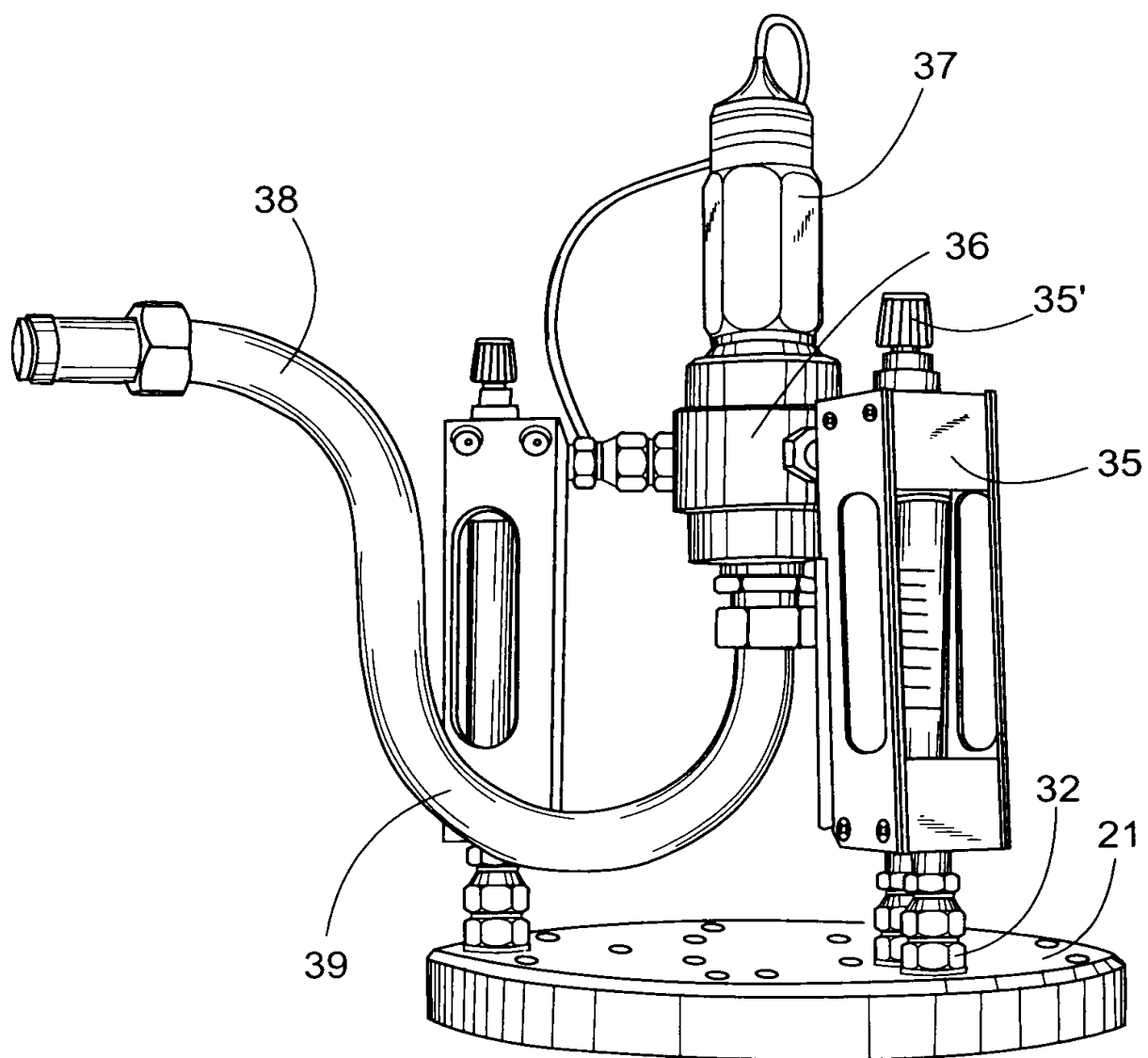


Fig. 6

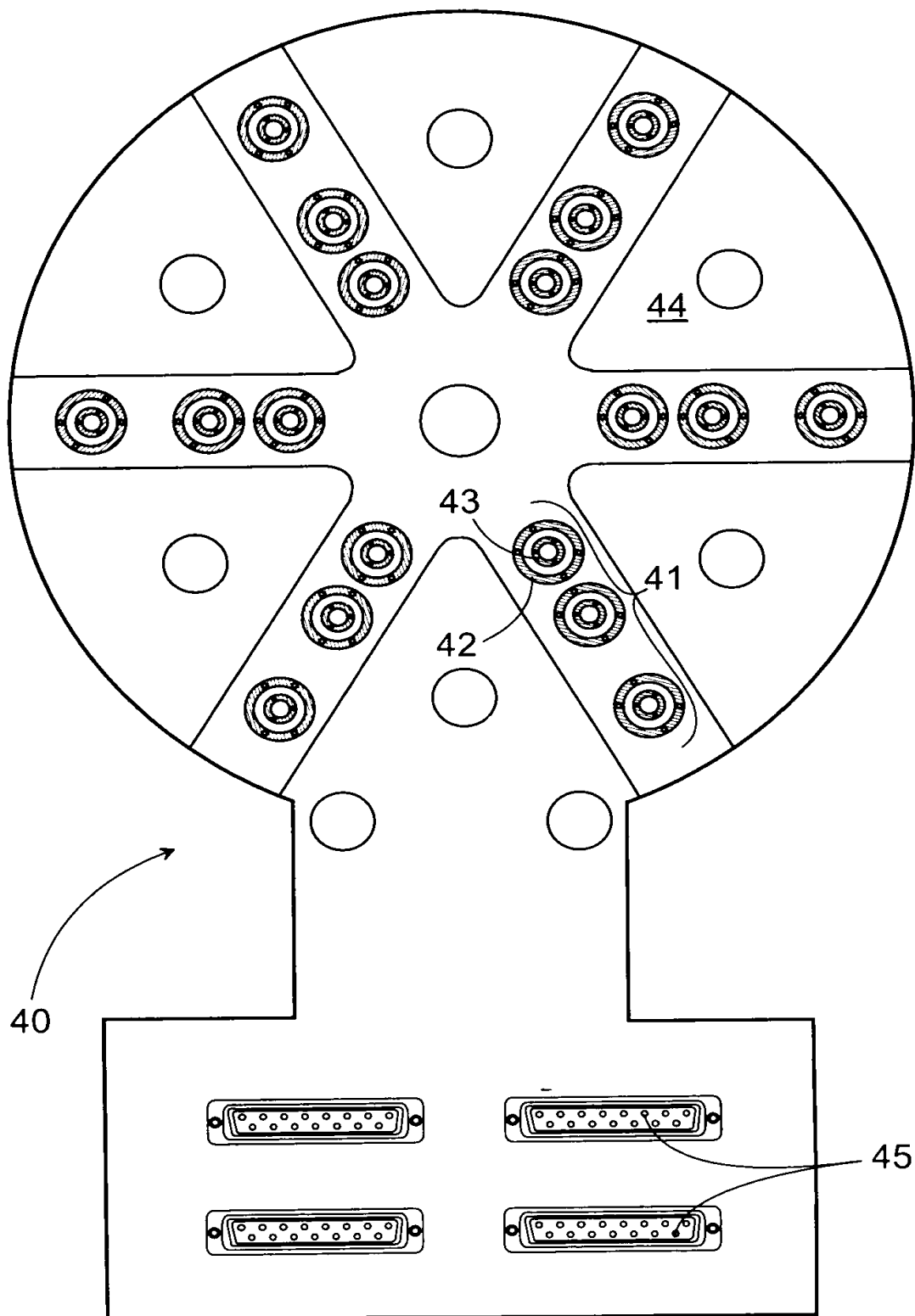


Fig. 7

MENETELMÄ PAPERINVALMISTUSPROSESSIN ANALYSOIMISEKSI JA SÄHKÖKEMIALLINEN ANTURI NESTEEEN ANALYSOIMISEKSI

Keksinnön kohteena on menetelmä paperinvalmistusprosessin analysoimiseksi, jossa prosessista mitataan ainakin yhdestä nestevirtauksesta useita sähkökemiallisia suureita ja määritetään erilaisten prosessitilanteiden mukaisia sormenjälkiä, joihin normaalissa prosessitilanteessa saatuja sormenjälkiä verrataan ja määritetään oleellisen eron aikaansaavat erot lähtösuureissa. Keksintö koskee myös menetelmän toteuttamiseksi sähkökemiallista eli polarograafista/galvanostaattista anturia nesteen analysoimiseksi. Keksintö liittyy erityisesti paperinvalmistuksen prosesseihin mutta myös esim. ympäristövesien tutkimus voi tulla kyseeseen.

15

Neuroverkkoja eli neuraalilaskentaa on käytetty erilaisten prosessien analysointiin. Eräs tunnettu neuroverkkomalli on SOM (self oriented map). Tällaisten algoritmien avulla muodostetaan lähtösuureiden vektoreista tietokanta erilaisten prosessitilanteiden avulla. Prosessitilanteessa saaduista mittausarvoista lasketaan mittausvektori, jota verrataan tietokannan vektoreihin. Jos nämä poikkeavat tietyllä kriteerillä kaikista vektoreista, pyritään analysoimaan, mikä tai mitkä erot lähtösuureissa aiheuttivat mainitun eron.

25

Usein neuroverkkotekniikkaa sovellettaessa on otettu mukaan suuri joukko prosessin muuttujista, mutta tulokset eivät ole olleet tyydyttäviä. Ilmeisesti osa lähtösuureista on ollut erityisen epävakaita, jolloin ne ovat sekoittaneet tutkimuksia eivätkä ole edustaneet kunnolla prosessitilannetta.

Patenttijulkaisuissa US 4,818,348, 4,830,343, 5,393,399, 5,654,497 ja EP 692711 on esitetty eräitä polarograafisia antureita käyttäviä nesteanalysointilaitteita. Ensin mainitussa julkaisussa neste höyrytetään ja höyry johdetaan rinnakkaisten antureiden läpi. Suomalaisessa patenttihakemuksessa 892351 on esitetty lisäksi eräs kertakäyttöinen sähkökemiallinen anturi,

joka on tarkoitettu lääketieteelliseen käyttöön. Yleisesti tunnettujen antureiden käyttöalue on kapea ja ne pystyvät yleensä mittaamaan vain harvoja ennalta määrättyjä aineita ja niiden pitoisuuksia nesteessä. Julkaisun US 5,830,343 mukainen anturi ei pysy pitkään toimintakunnossa, koska yksittäiset kuidutkin saattavat oikosulkea pienikokoisen anturin elektrodit keskenään.

Tämän keksinnön tarkoituksena on aikaansaada uudenlainen menetelmä ja sähkökemiallinen anturi tätä varten, jossa menetelmä antaa parempia ja vakaampia tuloksia kuin aikaisemmat ratkaisut.

Keksinnön mukaisen menetelmän tunnusmerkilliset piirteet on esitetty oheisessa patenttivaatimuksessa 1 ja menetelmässä käytettävän sähkökemiallisen anturin tunnusmerkilliset piirteet on esitetty patenttivaatimuksessa 5. Sähkökemialliset mittaukset antavat tiettyjä jännitetasoja. Sinänsä keksinnön mukaan ei yleensä määritellä, mitkä aineet tai yhdisteet aikaansaavat saadut vasteet, mikä sinänsä on mahdollista vaan mittauksista saadaan määrättyjä prosessitilanteita varten ns. "sormenjälkiä". Nämä voivat vastata joko hyviä tai huonoja tilanteita. Menetelmän käyttöalue laajenee huomattavasti kun nestevirran sähkökemiallisten mittausten lisäksi suoritetaan hajumittauksia nestevirrasta vapautuvasta kaasusta. On nimittäin havaittu, että jonkun yhdisteen voimakkaat vaikutukset saattavat olla nähtävissä helposti "hajuvektorista", vaikka pelkän nesteen tutkimuksessa havaitaan varsin vaimea vaste. Tällaisia hajuvektoreita antavat esimerkiksi bakteerikasvustot, uuteaineet tai tietyt päällysteaineet. Haju tutkitaan nesteestä siten, että nesteen kaasujen annetaan vapautua esim. ilmatilaan, johon hajuanturi sijoitetaan. Eräs tällainen hajuanturi on esitetty esimerkiksi WO-julkaisussa 97/05476. Usein on edullista mitata hajunäyte eri lämpötiloissa, esim. 50 °C:ssa, 70 °C:ssa ja 100 °C:ssa.

Yleensä sähkökemialliset mittaukset edellyttävät näytteen vakiointia ja usean elektrodiparin käyttöä, mutta tässä tämä ei ole tarpeen, kunhan muutokset mitataan ja saatu tieto käytetään neuroverkko laskennassa. Elektrodiparien muodostamat mittaus-
5 kennot ja yleensä myös pH- sekä lämpötila-anturit muodostavat näytteestä perustulosavaruuden, johon lisätään tiedot hajumittauksista. Edullisimmin sähkökemialliset mittaukset suoritetaan monitunnistinkennossa, jossa elektrodiparit on järjestetty säteittäisesti tulokanavan suhteen, johon on sijoitettu yhtei-
10 nen bias-elektrodi. Tämän avulla mittaukset eivät häiritse toisiaan ja kussakin mittauksessa nesteellä on samat ominaisuudet. Sarjassa on ainakin kolme, edullisimmin neljä elektrodia. Mittauskennoja on ainakin kolme, kun hajutunnistin on mukana, muuten 4 - 15, edullisimmin 6 - 10.

15

Seuraavassa keksintöä kuvataan viittaamalla oheisiin kuviin, jotka esittävät erästä keksinnön mukaista menetelmää ja siinä käytettyä anturia sekä ohjelmaa.

- 20 Kuva 1 esittää neuroverkkomallia prosessin analysoimiseksi
Kuva 2 esittää sähkökemiallisesti mitattavan nesteen virtaus-
kaaviota
Kuva 3 esittää monitunnistinanturin halkileikkausta
Kuva 4 esittää kuvan 3 monitunnistinanturin poikkileikkausta
25 kuvan 3 kohdalta IV - IV
Kuva 5 esittää kuvan 3 anturin rotametrijärjestelmää päältä
nähtynä
Kuva 6 esittää kuvan 3 anturin rotametrijärjestelmää
Kuva 7 esittää monitunnistinanturin elektronista piirilevyä

30

Keksinnön mukainen mittauslaitteisto muodostaa älykkään online-anturin, jolla tunnistetaan tarkkailtavaan, prosessista otettavaan nesteeseen liuenneita aineita ja niiden pitoisuusmuutoksia identifioimatta kuitenkaan näitä aineita. Prosessiti-
35 lanteiden tunnistus perustuu työelektrodeilla tapahtuviin sähkökemiallisiin ilmiöihin, ph- ja lämpötilamittauksiin sekä

tietokoneen avulla toteutettuun keinoälyyn, joka hyödyntää ennakkoon määritettyä tietokantaa sekä valittua lisäinformaatiota. Tämä voi olla laitoksen normaalia prosessitietoa ja/tai hajumittauksia samasta nesteestä.

5

Kuvan 1 mukaisesti prosessitilanteiden tunnistus tapahtuu sähkökemiallisten, hajumittauksen ja prosessitiedon perusteella. Valittu tieto syötetään neuroverkko-ohjelmaan (SOM tai joku muu neuroverkko-ohjelma), jossa mittaustuloksista muodostetaan
10 moniulotteisessa avaruudessa oleva suuntavektori, jota verrataan laitteen muistissa oleviin laitteelle opetettuihin vektoriin, jotka edustavat hyviä prosessitilanteita. Jos saatu vektori on tarpeeksi lähellä kirjastossa olevaa vektoria, niin tämä tunnistetaan hyväksi prosessitilanteeksi, muuten etsitään
15 ne erot lähtösuureissa, jotka ongelman aiheuttavat.

Vektorikirjasto muodostetaan etsimällä hyviä prosessitilanteita altistamalla järjestelmä valituilla prosessitilanteilla ja tallettamalla näistä saadut suuntavektorit laitteen muistiin.
20 Näistä anturisignaaleista muodostettuja suuntavektoreita "prosessitilanteiden tunnistinjälkiä" voi olla laitteen muistissa useita satoja. Hyvien prosessitilanteiden valinta voi tapahtua luonnollisesti myös jälkeinpäin perusteellisen analysoinnin jälkeen. Laite muodostetaan edullisesti modulaariseksi, jolloin
25 laitteisto on helposti muokattavissa erilaisiin sovellutuksiin. Mittausanturi on yksi kompakti paketti, joka sisältää mittauskennot ja galvaanisesti erotetun elektroniikan. Varsinainen tiedonkäsittely, tunnistus ja suuntavektorikirjaston ylläpito tapahtuu erillisellä kaupallisella ja nopealla, tehokkaalla
30 mikroprosessorikortilla, esim. PC-104. Muut elementit ovat itsenäisiä paketteja, jotka liitetään toisiinsa kiinteällä virtauskanavalla.

Kuvan 2 mukaisesti sähkökemiallisen mittauksen nestevirtauspiiriin kuuluu venttiili 12, anturiyksikkö 16, virtausmittarit 17,
35 pH:n mittausanturi 15, ja lämpötilamittaus 18.

Näytelinja on muodostettu niin väljäksi ja juohevaksi, ettei edes kuitumaisen näytteen suodatus ole tarpeen. Tällöin vältetään suodatuksen aiheuttamalta muutokselta näytteessä.

5 Varsinainen aineiden tunnistusanturi 16 koostuu edullisemmin kuudesta tai useammasta mittauskennosta, jotka sijaitsevat säteittäin bias-elektrodin ympärillä.

Kuvan 3 mukaisessa järjestelyssä mittauskennossa 16 olevat
10 työelektrodit 27 viritetään herkiksi tutkittaville aineille syöttämällä virtaa differentiaalivahvistimilla kunkin vasta-elektrodin 29 ja liuoksen kautta työelektrodiin 27, kunnes saavutetaan tavoitepotentiaalit työelektrodin 27 ja referenssielektrodin 28 välillä. Virran suuruus määräytyy tavoitepoten-
15 tiaalista, liuoksen ominaisuudesta ja työelektrodien materiaalista. Tavoitepotentiaalit määritellään mittalaitteella ajetuista polarisaatiokäyristä. Vaihtoehtoisesti mittaus suoritetaan galvanostaattisesti, jolloin virta-arvo asetetaan vakioiksi ja mitataan jännitevasteet liuoksen muuttuessa. Tasajänni-
20 tesyötön päällä ajetaan edullisesti pientä vaihtojännitekomponenttia, mikä parantaa mittauksen luotettavuutta.

Laitteen mittauksen perustasoksi määritetään esimerkiksi ne mittauskennojen virtasignaalitasot, jotka saadaan puhtaalla
25 nesteellä esimerkiksi vedellä. Perustasoa päivitetään ajoittain laitteen muistiin, jos sen muutosnopeus ja suuruus eivät ole ennalta määriteltyjä tasoja suuremmat. Lisättäessä esim. ruokasuolaa puhtaaseen veteen, virtasignaalitasot muuttuvat suhteessa perustasaan ja toisiinsa verrattuna. Näistä saaduista
30 mittaussignaaleiden suhteellisista muutoksista määritellään lisätty aine ja sen määrä.

Jokaisella mittauskennolla on oma analoginen mittauselektroniikkakortti, ja itse diagnostiikkaan liittyvät mittaukset.
35 Analogiakortti kytketään väylällä mittausanturin tietokoneeseen.

Mittaukset voidaan tehdä myös pelkillä referenssi- ja työelektrodien välisillä jännite-eroilla ilman virtasyöttöä, mikä antaa oman tulosavaruutensa.

5 Ohjelmisto jakautuu useaan eri osa-alueeseen: lepopotentiaalien mittaaminen, polarisaatiokäyrien ajaminen, tunnistettavien ja häiriöaineiden opettaminen ja varsinainen prosessitilanteiden tunnistus. Polarisaatiokäyrien ajaminen tapahtuu antamalla mittauskennolle lähtö- ja loppupotentiaalit, muutospotentiaali
10 ja tasoittumisaika. Nesteinä käytetään ns. tutkittavaa puhdasta nestettä, esimerkiksi puhdasta pohjavettä. Polarisaatiokäyristä voidaan johtaa ns. Taffelin suorien väliset kulmakertoimet, jotka kuvaavat kulloistakin konsentraatiota liuoksessa.

15

Tämän jälkeen ajaminen käynnistetään, jolloin potentiostaatille annetaan tavoitteeksi lähtöpotentiaali ja potentiostaatti ajaa referenssi- ja työelektrodin väliin halutun jännitteen syöttämällä virtaa vastaelektrodin ja liuoksen kautta työelektrodille.
20 le. Potentiaali pysyy tässä potentiaaliarvossa tasoittumisaajan, jonka jälkeen suoritetaan virranmittaus. Seuraavaksi annetaan potentiostaatille uusi tavoite, joka on muutospotentiaalia suurempi kuin edellinen tavoitearvo. Tässä arvossa jälleen potentiaali pysyy tasoittumisaajan, jonka jälkeen uudelleen
25 mitataan virta. Tällä tavoin jatketaan, kunnes saavutetaan loppupotentiaali. Näistä saaduista potentiaali- ja virta-arvoista piirretään käyrä, josta nähdään haluttu tavoitepotentiaali. Jokaiselle elektrodiparille valitaan tavoitepotentiaali polarisaatiokäyrän vaakasuoralta osalta, jossa sähkökemialliset
30 reaktiot ja siten anturin antamat virtasignaalit ovat minimisään.

Opetus- ja tunnistustilassa potentiostaatteihin asetetaan nämä tavoitepotentiaalit ja näillä tavoitepotentiaaleilla saadut
35 anturin virtasignaalit ovat nk. anturin perustaso, johon muutoksia verrataan.

Kuvien 3 ja 4 mukaisesti mittausanturiin 16 kuuluu pohjaosa 22, kanavalevy 20, elektrodikansi 19, piirikortti 40 ja kansilevy 21. Pohjaosassa 22 on tulokanava 23, joka jakautuu kanavalevyssä 20 säteittäisesti mittauskanaviin 25, joiden päässä on elektrodikannen lävistävät poistokanavat 24. Nämä on pareittain yhdistetty välikanavien 30 avulla yhteen kansilevyssä 21, jossa on myös välikanavista 30 poisjohtavat yhteen 31, joihin jäljempänä esitetyt rotametrit on yhdistetty liittimien 32 avulla.

- 10 Kanavalevy 20 ja elektrodikansi 19 on valmistettu teflonista. Elektrodit 26, 27, 28 ja 29 on kiinnitetty elektrodikanteen 19 siten, että niiden toinen pää ulottuu kanavaan 25 ja vastakkainen pää voidaan kytkeä suoraan piirikorttiin 40. Mainitut elektrodit on asetettu säteittäin virtauskanavien 25 mukaisesti.
- 15 Biaselektrodi 26 on sijoitettu tulokanavan 23 kohdalle. Se sisältää myös nopean lämpötila-anturin (PT-100).

Mittauskanavat 23, 25, 30 on sovitettu niin väljiksi, että myös kuitupitoinen neste läpäisee ne aiheuttamatta tukkeutumisvaaraa. Säteittäisten kanavien 25 halkaisija on 0,3 - 3 cm, edullisimmin 0,7 - 1,3 cm ja kukin elektrodi 27 - 29 työntyy kanavaan siten, että virtausnopeus nousee oleellisesti sen kohdalla (15 - 35%). Elektrodien pinta-ala kanavassa on noin 1 cm². Kuitu- ja täyteainepartikkelit pitävät elektrodit puhtaana.

25

Elektrodien 27 - 29 ympärille piirikortin 40 puolella on sovitettu suojamaadoitettu lieriö, joka ulottuu ainakin kolmasosan syvyydelle elektrodikantta 19. Tämän on huomattu alentavan kohinatasoa huomattavasti.

30

Elektrodiparien materiaalit valitaan halutun sovellusalueen mukaisesti. Oleellista on se, että kukin elektrodipari on erilainen ja mittaa omalla jännitealueellaan näytteen ominaisuuksia. Elektrodien materiaalina voivat olla esim. platina, kulta, hopea, rauta Fe₃, rauta Fe₂, ruostumaton teräs, molybdeeni,

35

sinkki, titaani, cadmium, kupari, lasi, sähköä johtava muovi, keraami.

Hajutieto prosessinesteestä otetaan siten, että kaasujen annetaan kulkeutua vapaan nestepinnan yli kaasutilaan, josta kaasua johdetaan hajuanturille.

Kuvissa 6 ja 7 on esitelty anturin poistovirtausjärjestely. Virtausmittarit 35, tässä rotametrit on liitetty liittimien 32 avulla ja poistokanavien 31 kautta välikanaviin 30. Säästöventtiilillä 35' asetetaan virtaus kussakin linjassa yhtä suureksi. Virtausmittarien 35 poistot on kytketty yhteen jakokappaleeseen 36, jonka sisälle on asetettu ph-mittarin 37 anturi. Jakokappaleen 36 keskelle on liitetty yhteinen poistolinja 38.

15

Poistoyhteeseen 38 liittyy vesilukko 39, joka estää pH-anturin kuivumisen seisokitilanteessa. Samoin itse mittauskennoon jää nestettä estäen elektrodien 26 - 29 kuivumisen.

Keksinnön mukaisen anturin toiminnan kannalta on oleellista, elektrodieihin liittyvät esivahvistimet on koottu kompaktiin piirikorttiin 40, kuva 7. Elektrodisarjat on liitetty suoraan piirilevyyn liittinsarjoihin 41, joissa on omat johdeliittimet 42 itse elektrodieja varten ja toiset johdeliittimet 43 suoja-

25 maadoitusta varten. Esivahvistimet on sijoitettu säteittäisten elektrodisarjojen väliseen tilaan 44, jolloin kytkentäetäisyys jää minimiin. Piirikortin avulla vahvistetut mittaussignaalit johdetaan anturirungon ulkopuolelle alueelle 45, jossa on mittaussignaalia käsitteleviä piirejä ja ulostulo-liittimet.

30

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä paperinvalmistusprosessin analysoimiseksi, jossa prosessista mitataan ainakin yhdestä nestevirtauksesta useita
5 sähkökemiallisia suureita ja määritetään erilaisten prosessitilanteiden mukaisia sormenjälkiä, joihin normaalissa prosessitilanteessa saatuja sormenjälkiä verrataan ja määritetään oleellisen muutoksen aikaansaavat erot lähtösuureissa, tunnettu siitä, että sähkökemialliset mittaukset tehdään toisistaan
10 riippumattomasti vähintään kolmella elektrodisarjalla kunkin käsittäessä ainakin kolme elektrodia ja lisäksi käytetään ainakin yhtä hajumittausta kaasusta, jotka erittyvät sanotusta nestevirtauksesta vapaan nestepinnan yli kaasutilaan.

15 2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, hajumittaukset tehdään ainakin kahdella lämpötila-alueella.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että mittaukset tehdään ainakin yhdestä kuitupitoisesta
20 nestevirtauksesta ja mittauskanavat (23, 25, 30) on sovitettu niin väljiksi, että myös kuitupitoinen neste läpäisee ne aiheuttamatta tukkeutumisvaaraa.

4. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 3 mukainen menetelmä, tunnettu
25 tu siitä, että sähkökemiallisia elektrodisarjoja (26 - 29) on kuusi ja niiden poistokanavat (24) on pareittain kytketty yhteen ja edelleen nämä parit virtausmittarin (35) kautta yhteiseen poistolinjaan (38).

30 5. Sähkökemiallinen eli polarograafinen/galvanostaattinen anturi nesteen analysoimiseksi, jossa anturissa on mittauskennon, jonka läpi neste johdetaan ja jossa on useita elektrodisarjoja (26, 27, 28, 29) kuhunkin sarjaan kuulussa ainakin työelektrodi (28) ja vastaelektrodi (29) sekä kuhunkin sarjaan liittyen
35 esivahvistin heikon mittaussignaalin vahvistamiseksi, tunnettu siitä, että kussakin mittauspiirissä on ainakin kolme elektro-

dia ja sarjat on sijoitettu sinänsä tunnetulla tavalla tulokanavasta (23) haarautuviin mittauskanaviin (25).

6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen anturi, tunnettu siitä, että
5 haarautuvat mittauskanavat (25) on asetettu tulokanavan (23) suhteen suhteen säteittäin ja tulokanavassa (23) on keskeisesti elektrodi (26).

7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen anturi, tunnettu siitä, että
10 sanottuihin elektrodisarjoihin (27, 28, 29) kuuluu kuhunkin oma referenssielektrodi (28), jolloin kussakin mittauspiirissä on neljä elektrodia keskielektrodin ollessa yhteinen bias-elektrodi (26).

15 8. Patenttivaatimuksen 6 tai 7 mukainen anturi, tunnettu siitä, että ainakin yhden elektrodin (26, 27, 28, 29) materiaali kuuluu ryhmään: platina, kulta, hopea, rauta Fe_3 , rauta Fe_2 , ruostumaton teräs, molybdeeni, sinkki, titaani, cadmium, kupari, lasi, sähköä johtava muovi, keraami.

20

9. Patenttivaatimuksen 6, 7 tai 8 mukainen anturi, tunnettu siitä, että kuhunkin sarjaan liittyvä esivahvistin on sijoitettu elektrodisarjojen väliseen tilaan (44) kunkin elektrodisarjan (27 - 29) välittömään läheisyyteen.

25

10. Patenttivaatimuksen 9 mukainen anturi, tunnettu siitä, että anturiin kuuluu säteittäiset kanavat (25) ainakin yhdeltä puolelta kattava elektrodikansi (19), johon elektrodit on kiinnitetty niiden ulottuessa mainittuihin kanaviin (25) ja vastak-
30 kaisella puolella erityiseen elektroniseen piirikorttiin (40), johon mainitut esivahvistimet on asennettu.

11. Patenttivaatimuksen 10 mukainen anturi, tunnettu siitä, että elektrodien (27 - 29) ympärille piirikortin (40) puolella
35 on sovitettu suojamaadoitettu lieriö, joka ulottuu ainakin kolmasosan syvyydelle elektrodikantta (19).

12. Jonkin patenttivaatimuksen 5 - 11 mukainen anturi, tunnettu siitä, että anturin putkistot on sovitettu siten, että seisokitilanteessa anturien ympärille jää nestettä.

5 13. Jonkin patenttivaatimuksen 6 - 8 mukainen anturi, tunnettu siitä, että säteittäisten kanavien (25) halkaisija on 0,3 - 3 cm, edullisimmin 0,7 - 1,3 cm ja kukin elektrodi (27 - 29) työntyy kanavaan siten, että virtausnopeus nousee oleellisesti sen kohdalla.

10

14. Jonkin patenttivaatimuksen 6 - 11 mukainen anturi, tunnettu siitä, että tulokanavan keskeisessä elektrodissa (26) on nopea lämpötila-anturi.

(57) TIIVISTELMÄ

Keksinnön kohteena on menetelmä paperinvalmistusprosessin analysoimiseksi, jossa prosessista mitataan ainakin yhdestä nestevirtauksesta useita sähkökemiallisia suureita ja määritetään 5
hyvien prosessitilanteiden mukaisia sormenjälkiä. Sähkökemialliset mittaukset tehdään toisistaan riippumattomasti vähintään kolmella elektrodisarjalla kunkin käsittäessä ainakin kolme elektrodia. Lisäksi käytetään ainakin yhtä hajumittausta kaasui-
10 suista, jotka erittyvät sanotusta nestevirtauksesta vapaan nestepinnan yli kaasutilaan.